

PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : A61K 7/13	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/66891 (43) Date de publication internationale: 29 décembre 1999 (29.12.99)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/01291</p> <p>(22) Date de dépôt international: 2 juin 1999 (02.06.99)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 98/07794 19 juin 1998 (19.06.98) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).</p> <p>(72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant (US seulement): AUDOUSSET, Marie-Pascale [FR/FR]; 1, allée Louis-Jouvet, F-92600 Asnières (FR).</p> <p>(74) Mandataire: GOULARD, Sophie; L'Oréal - DPI, 6, rue Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée Avec rapport de recherche internationale.</p>
(54) Title: OXIDATION DYEING COMPOSITION FOR KERATINOUS FIBRES AND DYEING METHOD USING SAME		
(54) Titre: COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES ET PROCEDE DE TEINTURE MET-TANT EN OEUVRE CETTE COMPOSITION		
(57) Abstract		
<p>The invention concerns an oxidation dyeing composition for keratinous fibres, and in particular human keratinous fibres such as hair comprising, in a suitable dyeing medium, at least a first oxidation base selected among pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines, N,N-bis-(β-hydroxyethyl) paraphenylenediamine as second oxidation base, and at least a coupling agent selected among the meta-aminophenols and the meta-phenylenediamines, and the dyeing method using said composition.</p>		
(57) Abrégé		
<p>L'invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une première base d'oxydation choisie parmi les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines, de la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine à titre de deuxième base d'oxydation, et au moins un coupleur choisi parmi les méta-aminophénols et les méta-phénylènediamines, ainsi que le procédé de teinture mettant en oeuvre cette composition.</p>		

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES
ET PROCEDE DE TEINTURE METTANT EN OEUVRE CETTE
COMPOSITION**

5 L'invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres
kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les
cheveux comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une
première base d'oxydation choisie parmi les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines, de la
N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine à titre de deuxième base
10 d'oxydation, et au moins un coupleur choisi parmi les méta-aminophénols et les
méta-phénylènediamines, ainsi que le procédé de teinture mettant en œuvre
cette composition.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux
15 humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de
colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des
ortho ou paraaminophénols, des bases hétérocycliques, appelés généralement
bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases
d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à
20 des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de
condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces
bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de
25 coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines
aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés
hétérocycliques.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des
30 coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

Il a déjà été proposé, notamment dans la demande de brevet FR-A-2 750 048, des compositions pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques contenant, à titre de base d'oxydation, des pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines, éventuellement associées avec un ou plusieurs coupleurs. Cependant, les colorations obtenues ne sont pas toujours assez puissantes, chromatiques ou résistantes aux différentes agressions que peuvent subir les cheveux.

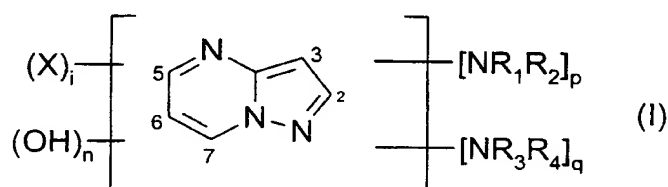
Or, la Demanderesse vient maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir de nouvelles teintures, capables de conduire à des colorations puissantes, peu sélectives et résistant bien aux diverses agressions que peuvent subir les fibres, en associant au moins une pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine de formule (I) définie ci-après à titre de première base d'oxydation, de la N,N-bis-(β -hydroxy-éthyl) paraphénylènediamine et/ou au moins un de ses sels d'addition avec un acide à titre de deuxième base d'oxydation, et au moins un coupleur choisi parmi des méta-aminophénols convenablement sélectionnés et les méta-phénylènediamines.

Cette découverte est à la base de la présente invention.

L'invention a donc pour premier objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

5

- au moins une première base d'oxydation choisie parmi les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (I) suivante, leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base :



10 dans laquelle :

- R₁, R₂, R₃ et R₄ désignent, identiques ou différents un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, un radical aryle, un radical hydroxyalkyle en C₁-C₄, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, un radical (C₁-C₄)alcoxy alkyle en C₁-C₄, un radical amino alkyle en C₁-C₄ (l'amine pouvant être protégée par un acétyle, un uréido, un sulfonyl), un radical (C₁-C₄)alkyl amino alkyle en C₁-C₄, un radical di-[(C₁-C₄)alkyl] amino alkyle en C₁-C₄ (les dialkyles pouvant former un cycle aliphatique ou hétérocyclique à 5 ou 6 chaînons), un radical hydroxy(C₁-C₄)alkyl- ou di-[hydroxy(C₁-C₄) alkyl]-amino alkyle en C₁-C₄ ;
- les radicaux X désignent, identiques ou différents, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, un radical aryle, un radical hydroxyalkyle en C₁-C₄, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, un radical amino alkyle en C₁-C₄, un radical (C₁-C₄)alkyl amino alkyle en C₁-C₄, un radical di-[(C₁-C₄)alkyl] amino alkyle en C₁-C₄ (les dialkyles pouvant former un cycle aliphatique ou hétérocyclique à 5 ou 6 chaînons), un radical hydroxy(C₁-C₄)alkyl ou di-[hydroxy(C₁-C₄)alkyl]amino alkyle en C₁-C₄, un radical amino, un radical (C₁-C₄)alkyl- ou di-[(C₁-C₄)alkyl]-amino ; un atome d'halogène, un groupe acide carboxylique, un groupe acide sulfonique ;

- i vaut 0, 1, 2 ou 3 ;
- p vaut 0 ou 1 ;
- q vaut 0 ou 1 ;
- n vaut 0 ou 1 ;

5

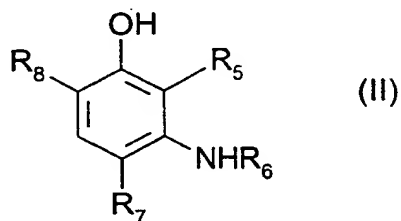
sous réserve que :

- (i) la somme $p + q$ est différente de 0 ;
- (ii) lorsque $p + q$ est égal à 2, alors n vaut 0 et les groupes NR_1R_2 et NR_3R_4 occupent les positions (2,3) ; (5,6) ; (6,7) ; (3,5) ou (3,7) ;
- 10 - (iii) lorsque $p + q$ est égal à 1 alors n vaut 1 et le groupe NR_1R_2 (ou NR_3R_4) et le groupe OH occupent les positions (2,3) ; (5,6) ; (6,7) ; (3,5) ou (3,7) ;

- au moins une deuxième base d'oxydation choisie parmi la N,N-bis-(β -hydroxy-éthyl) paraphénylènediamine et ses sels d'addition avec un acide ; et

15

- au moins un coupleur choisi parmi les méta-phénylènediamines et les méta-aminophénols de formule (II) suivante et leur sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- 20 - R_5 et R_8 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel que le chlore, le brome, l'iode ou le fluor, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , alcoxy en C_1-C_4 , monohydroxyalcoxy en C_1-C_4 ou polyhydroxyalcoxy en C_2-C_4 ;
- 25 - R_6 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 ou polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , aminoalkyle en C_1-C_4 ;
- R_7 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , alcoxy en C_1-C_4 ou un atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome ou le fluor ;

étant entendu que lorsque R₅ représente un atome de chlore et que R₆ et R₇ représentent simultanément un atome d'hydrogène, alors R₈ est différent d'un radical méthyle.

- 5 La composition tinctoriale conforme à l'invention conduit à des colorations puissantes, chromatiques, présentant une faible sélectivité et d'excellentes propriétés de résistances à la fois vis à vis des agents atmosphériques tels que la lumière et les intempéries et vis à vis de la transpiration et des différents traitements que peuvent subir les cheveux.

10

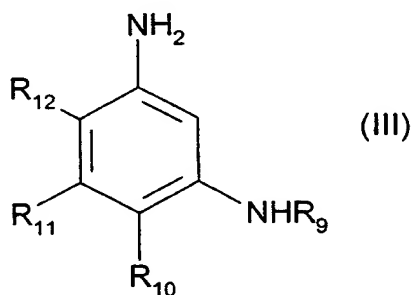
L'invention a également pour objet un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques mettant en œuvre cette composition tinctoriale.

- 15 Les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (I) utilisables à titre de première base d'oxydation dans la composition tinctoriale conforme à l'invention sont des composés connus et décrits dans la demande de brevet FR-A-2 750 048 dont le contenu fait partie intégrante de la présente demande.

- 20 Parmi les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (I), utilisables à titre de base d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer :

- la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- la 2-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- 25 - la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ;
- la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ;
- le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ;
- le 3-amino 5-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ;
- le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ;
- 30 - le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol ;
- la 3-amino-7-β-hydroxyéthylamino-5-méthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine ;
- le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol ;

- le 2-[(3-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ;
 - le 2-[(7-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ;
 - 5 - la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
 - la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
 - la 2, 5, N-7, N-7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- et leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base.
- 10 Les méta-phénylènediamines utilisables à titre de coupleur dans la composition tinctoriale conforme à l'invention sont de préférence choisies parmi les composés de formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- 15 - R₉ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄ ou polyhydroxyalkyle en C₂-C₄ ;
- R₁₀ et R₁₁, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalcoxy en C₁-C₄ ou polyhydroxyalcoxy en C₂-C₄ ;
- 20 - R₁₂ représente un atome d'hydrogène, un radical alkoxy en C₁-C₄, aminoalkoxy en C₁-C₄, monohydroxyalkoxy en C₁-C₄, polyhydroxyalkoxy en C₂-C₄ ou un radical 2,4-diaminophénoxyalkoxy.

- Parmi les méta-phénylènediamines de formule (III) ci-dessus, on peut plus
- 25 particulièrement citer la métaphénylènediamine, le 3,5-diamino 1-éthyl 2-méthoxybenzène, le 3,5-diamino 2-méthoxy 1-méthyl benzène, le 2,4-diamino 1-éthoxybenzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le bis-(2,4-

diaminophénoxy) méthane, le 1-(β -aminoéthoxy) 2,4-diamino benzène, le 2-amino 1-(β -hydroxyéthoxy) 4-méthylamino benzène, le 2,4-diamino 1-éthoxy 5-méthyl benzène, le 2,4-diamino 5-(β -hydroxyéthoxy) 1-méthylbenzène, le 2,4-diamino 1-(β,γ -dihydroxypropyloxy) benzène, le 2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-N-(β -hydroxyéthyl) amino 1-méthoxy benzène, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les méta-aminophénols de formule (II) utilisables à titre de coupleur dans la composition tinctoriale conforme à l'invention, on peut plus particulièrement citer le méta-aminophénol, le 5-amino 2-méthoxy phénol, le 5-amino 2-(β -hydroxyéthoxy) phénol, le 5-amino 2-méthyl phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 4-méthoxy 2-méthyl phénol, le 5-amino 4-méthoxy 2-méthyl phénol, le 5-amino 4-chloro 2-méthyl phénol, le 5-amino 2,4-diméthoxy phénol, le 5-(γ -hydroxypropylamino) 2-méthyl phénol, 3-amino 6-chloro phénol, le 3-amino 6-bromo phénol, le 3-(β -aminoéthyl)amino 6-chloro phénol, le 3-(β -hydroxyéthyl)amino 6-chloro phénol et leurs sels d'addition avec un acide.

La ou les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (I) conformes à l'invention et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale conforme à l'invention, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

La N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine et/ou le ou ses sels d'addition avec un acide utilisables à titre de deuxième base d'oxydation dans la composition tinctoriale conforme à l'invention représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale conforme à l'invention, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

La ou les méta-phénylènediamines et/ou le ou les méta-aminophénols de formule (II) et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut en outre contenir un ou plusieurs coupleurs différents des méta-phénylènediamines et des méta-aminophénols de formule (II) et/ou un ou plusieurs colorants directs, notamment pour modifier les nuances ou les enrichir en reflets.

Parmi les coupleurs pouvant être présents à titre additionnel dans la composition tinctoriale conforme à l'invention, on peut notamment citer les métadiphénols, les coupleurs hétérocycliques et leurs sels d'addition avec un acide.

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention (bases d'oxydation et coupleurs) sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates. Les sels d'addition avec une base utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention sont notamment ceux obtenus avec la soude, la potasse, l'ammoniaque ou les amines.

Le milieu approprié pour la teinture (ou support) de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols en C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools

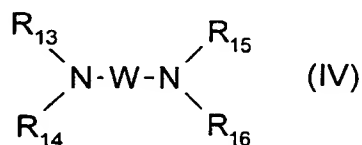
aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 12 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines, le 2-méthyl 2-amino propanol ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (IV) suivante :



dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; R₁₃, R₁₄, R₁₅ et R₁₆, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques tels que par exemple des gommes de guar non-ioniques, des agents antioxydants, des enzymes telles que des oxydo-réductases à 2 électrons, des peroxydases ou des laccases, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de poudres, de crèmes, de gels, éventuellement pressurisés, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en œuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.

Selon ce procédé, on applique sur les fibres la composition tinctoriale telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à

l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

- 5 Selon une forme de mise en œuvre particulièrement préférée du procédé de teinture selon l'invention, on mélange, au moment de l'emploi, la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une composition oxydante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est
10 ensuite appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on lave au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.

- L'agent oxydant présent dans la composition oxydante telle que définie
15 ci-dessus peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on peut citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, les peracides, les enzymes telles que les oxydo-réductases à 2 électrons, les peroxydases et les
20 laccases. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

- Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant tel que défini ci-dessus est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence
25 entre 3 et 12 environ et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il est ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

- 30 La composition oxydante telle que définie ci-dessus peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

5

Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tinctoriale telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition oxydante telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

10

15 Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

EXEMPLES

20 EXEMPLES 1 ET 2 DE TEINTURE

On a préparé les compositions tinctoriales suivantes (teneurs en grammes) :

EXEMPLE	1	2
Pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, 2HCl	0,666	0,666
N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine	0,936	0,936
2-méthyl 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino phénol	1,0	-
2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthoxy) benzène, 2HCl	-	1,446
Support de teinture commun	(*)	(*)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g

(*) : Support de teinture commun :

- Alcool éthylique à 96° 18 g
- Sel pentasodique de l'acide diéthylène triamino pentacétique 1,1 g
- Ammoniaque à 20% de NH_3 10 g

- 5 Au moment de l'emploi, on a mélangé poids pour poids chacune des compositions tinctoriales décrites ci-dessus avec une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6% en poids).

- 10 Chacun des mélanges ainsi réalisé a été appliqué pendant 30 minutes sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs. Les mèches ont ensuite été rincées, lavées avec un shampoing standard, rincées à nouveau puis séchées.

Les cheveux ont été teints dans une nuance figurant dans le tableau ci-après :

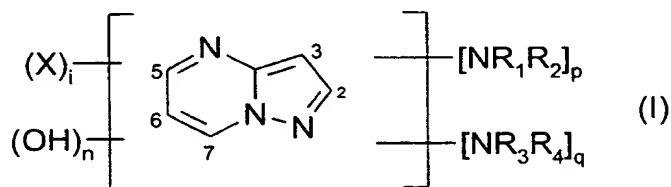
15

EXEMPLE	NUANCE OBTENUE
1	Violine cendré
2	Bleu

REVENDECATIONS

1. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

- au moins une première base d'oxydation choisie parmi les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (I) suivante, leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base :



dans laquelle :

- R_1 , R_2 , R_3 et R_4 désignent, identiques ou différents un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 - C_4 , un radical aryle, un radical hydroxyalkyle en C_1 - C_4 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2 - C_4 , un radical $(C_1$ - C_4)alcoxy alkyle en C_1 - C_4 , un radical amino alkyle en C_1 - C_4 (l'amine pouvant être protégée par un acétyle, un uréido, un sulfonyl), un radical $(C_1$ - C_4)alkyl amino alkyle en C_1 - C_4 , un radical di- $[(C_1$ - C_4)alkyl] amino alkyle en C_1 - C_4 (les dialkyles pouvant former un cycle aliphatique ou hétérocyclique à 5 ou 6 chaînons), un radical hydroxy $(C_1$ - C_4)alkyl- ou di-[hydroxy $(C_1$ - C_4) alkyl]-amino alkyle en C_1 - C_4 ;
- les radicaux X désignent, identiques ou différents, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 - C_4 , un radical aryle, un radical hydroxyalkyle en C_1 - C_4 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2 - C_4 , un radical amino alkyle en C_1 - C_4 , un radical $(C_1$ - C_4)alkyl amino alkyle en C_1 - C_4 , un radical di- $[(C_1$ - C_4)alkyl] amino alkyle en C_1 - C_4 (les dialkyles pouvant former un cycle aliphatique ou hétérocyclique à 5 ou 6 chaînons), un radical hydroxy $(C_1$ - C_4)alkyl ou di-[hydroxy $(C_1$ - C_4)alkyl]amino alkyle en C_1 - C_4 , un radical amino, un radical $(C_1$ - C_4)alkyl- ou di- $[(C_1$ - C_4)alkyl]-amino ; un atome d'halogène, un groupe acide carboxylique, un groupe acide sulfonique ;

- i vaut 0, 1, 2 ou 3 ;
- p vaut 0 ou 1 ;
- q vaut 0 ou 1 ;
- n vaut 0 ou 1 ;

5

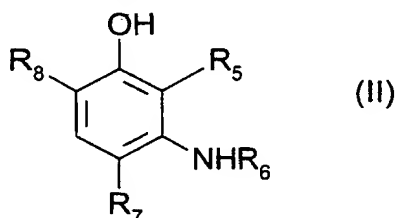
sous réserve que :

- (i) la somme $p + q$ est différente de 0 ;
- (ii) lorsque $p + q$ est égal à 2, alors n vaut 0 et les groupes NR_1R_2 et NR_3R_4 occupent les positions (2,3) ; (5,6) ; (6,7) ; (3,5) ou (3,7) ;
- 10 - (iii) lorsque $p + q$ est égal à 1 alors n vaut 1 et le groupe NR_1R_2 (ou NR_3R_4) et le groupe OH occupent les positions (2,3) ; (5,6) ; (6,7) ; (3,5) ou (3,7) ;

- au moins une deuxième base d'oxydation choisie parmi la N,N-bis-(β -hydroxy-éthyl) paraphénylènediamine et ses sels d'addition avec un acide ; et

15

- au moins un coupleur choisi parmi les méta-phénylènediamines et les méta-aminophénols de formule (II) suivante, et leur sels d'addition avec un acide :



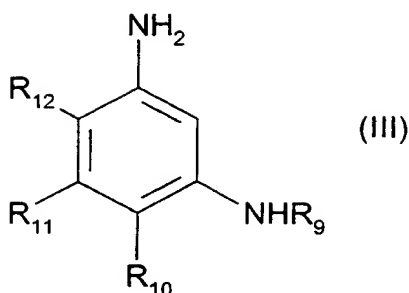
dans laquelle :

- 20 - R_5 et R_8 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel que le chlore, le brome, l'iode ou le fluor, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , alcoxy en C_1-C_4 , monohydroxyalcoxy en C_1-C_4 ou polyhydroxyalcoxy en C_2-C_4 ;
- 25 - R_6 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 ou polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , aminoalkyle en C_1-C_4 ;
- R_7 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , alcoxy en C_1-C_4 ou un atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome ou le fluor ;

étant entendu que lorsque R₅ représente un atome de chlore et que R₆ et R₇ représentent simultanément un atome d'hydrogène, alors R₈ est différent d'un radical méthyle.

- 5 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (I) sont choisies parmi :
- la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
 - la 2-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
 - la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
 - 10 - la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ;
 - la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ;
 - le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ;
 - le 3-amino 5-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ;
 - le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ;
 - 15 - le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol ;
 - la 3-amino-7-β-hydroxyéthylamino-5-méthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine ;
 - le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol ;
 - le 2-[(3-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ;
 - 20 - le 2-[(7-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ;
 - la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
 - la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
 - la 2, 5, N-7, N-7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
 - 25 et leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que les méta-phénylènediamines sont choisies parmi les composés de formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- R₉ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄ ou polyhydroxyalkyle en C₂-C₄ ;
 - 5 - R₁₀ et R₁₁, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkoxy en C₁-C₄ ou polyhydroxyalkoxy en C₂-C₄ ;
 - R₁₂ représente un atome d'hydrogène, un radical alkoxy en C₁-C₄, aminoalkoxy en C₁-C₄, monohydroxyalkoxy en C₁-C₄, polyhydroxyalkoxy en C₂-C₄ ou un radical 2,4-diaminophénoxyalkoxy.
- 10
4. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que les métaphénylènediamines sont choisies parmi la métaphénylènediamine, le 3,5-diamino 1-éthyl 2-méthoxybenzène, le 3,5-diamino 2-méthoxy 1-méthyl benzène, le 2,4-diamino 1-éthoxybenzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le bis-(2,4-diaminophénoxy) méthane, le 1-(β-aminoéthoxy) 2,4-diamino benzène, le 2-amino 1-(β-hydroxyéthoxy) 4-méthylamino benzène, le 2,4-diamino 1-éthoxy 5-méthyl benzène, le 2,4-diamino 5-(β-hydroxyéthoxy) 1-méthylbenzène, le 2,4-diamino 1-(β,γ-dihydroxypropyloxy) benzène, le 2,4-diamino 1-(β-hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-N-(β-hydroxyéthyl) amino 1-méthoxy benzène, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 15
- 20
5. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que les méta-aminophénols sont choisis parmi le méta-aminophénol, le 5-amino 2-méthoxy phénol, le 5-amino 2-(β-hydroxyéthoxy) phénol, le 5-amino 2-méthyl phénol, le 5-N-(β-hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 5-N-(β-hydroxyéthyl) amino 4-méthoxy 2-méthyl phénol, le 5-amino 4-méthoxy 2-méthyl phénol, le 5-
- 25

amino 4-chloro 2-méthyl phénol, le 5-amino 2,4-diméthoxy phénol, le 5-(γ -hydroxypropylamino) 2-méthyl phénol, 3-amino 6-chloro phénol, le 3-amino 6-bromo phénol, le 3-(β -aminoéthyl)amino 6-chloro phénol, le 3-(β -hydroxyéthyl) amino 6-chloro phénol et leurs sels d'addition avec un acide.

5

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la ou les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (I) et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

10

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que la ou les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (I) et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base représentent de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

15

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine et/ou le ou ses sels d'addition avec un acide représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

20

9. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine et/ou le ou ses sels d'addition avec un acide représentent de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

25

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la ou les méta-phénylènediamines et/ou le ou les méta-aminophénols de formule (II) et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide représentent de 0,0001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

30

11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que la ou les méta-phénylènediamines et/ou le ou les méta-aminophénols de formule (II) et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide représentent de 0,005 à 5 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

5

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates et que les sels d'addition avec une base sont choisis parmi ceux obtenus avec la soude, la potasse, l'ammoniaque ou les amines.

10

13. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique sur lesdites fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 12, et que l'on révèle la couleur à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement.

15

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé par le fait que l'agent oxydant présent dans la composition oxydante est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels, les peracides, et les enzymes.

20

15. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 12 et un second compartiment renferme une composition oxydante.

25

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/01291

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97 49378 A (L'OREAL) 31 December 1997 (1997-12-31) cited in the application page 10, line 8 - line 10; claims 1,2,7,10,13	1,2,13
A	DE 41 33 957 A (WELLA) 15 April 1993 (1993-04-15) claims 1,4	1
A	DE 40 29 324 A (HENKEL) 19 March 1992 (1992-03-19) claim 2	1
A	WO 97 35550 A (L'OREAL) 2 October 1997 (1997-10-02) page 12, line 14 - line 20; claims 1,18	1
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 September 1999

Date of mailing of the international search report

13/09/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Voyiazoglou, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr. .al Application No

PCT/FR 99/01291

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 98 55083 A (L'OREAL) 10 December 1998 (1998-12-10) claims 1,10,27,36 ----	1,13
P, A	WO 98 51268 A (L'OREAL) 19 November 1998 (1998-11-19) claims ,16,12 -----	1,13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/01291

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9749378 A	31-12-1997	FR 2750048 A	26-12-1997
		AU 694699 B	23-07-1998
		AU 3267297 A	14-01-1998
		CA 2222265 A	31-12-1997
		CN 1196673 A	21-10-1998
		EP 0847271 A	17-06-1998
		JP 10511428 T	04-11-1998
DE 4133957 A	15-04-1993	BR 9205395 A	21-06-1994
		DE 59207951 D	06-03-1997
		WO 9307849 A	29-04-1993
		EP 0562061 A	29-09-1993
		ES 2058040 T	01-11-1994
		US 5380340 A	10-01-1995
DE 4029324 A	19-03-1992	WO 9204883 A	02-04-1992
WO 9735550 A	02-10-1997	FR 2746309 A	26-09-1997
		AU 2297697 A	17-10-1997
		CA 2249467 A	02-10-1997
		EP 0888109 A	07-01-1999
WO 9855083 A	10-12-1998	FR 2763841 A	04-12-1998
		AU 7660498 A	21-12-1998
WO 9851268 A	19-11-1998	FR 2763241 A	20-11-1998
		AU 7052198 A	08-12-1998

THIS PAGE BLANK (USPTO)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 99/01291

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 A61K7/13

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 97 49378 A (L'OREAL) 31 décembre 1997 (1997-12-31) cité dans la demande page 10, ligne 8 - ligne 10; revendications 1,2,7,10,13 ---	1,2,13
A	DE 41 33 957 A (WELLA) 15 avril 1993 (1993-04-15) revendications 1,4 ---	1
A	DE 40 29 324 A (HENKEL) 19 mars 1992 (1992-03-19) revendication 2 ---	1
A	WO 97 35550 A (L'OREAL) 2 octobre 1997 (1997-10-02) page 12, ligne 14 - ligne 20; revendications 1,18 ---	1

-/-

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

2 septembre 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

13/09/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Voyiazoglou, D

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Formulaire internationale No

PCT/FR 99/01291

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P,A	WO 98 55083 A (L'OREAL) 10 décembre 1998 (1998-12-10) revendications 1,10,27,36 -----	1,13
P,A	WO 98 51268 A (L'OREAL) 19 novembre 1998 (1998-11-19) revendications ,16,12 -----	1,13

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 99/01291

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9749378	A	31-12-1997	✓ FR 2750048 A	26-12-1997
			AU 694699 B	23-07-1998
			AU 3267297 A	14-01-1998
			CA 2222265 A	31-12-1997
			CN 1196673 A	21-10-1998
			EP 0847271 A	17-06-1998
			JP 10511428 T	04-11-1998
DE 4133957	A	15-04-1993	BR 9205395 A	21-06-1994
			DE 59207951 D	06-03-1997
			WO 9307849 A	29-04-1993
			EP 0562061 A	29-09-1993
			ES 2058040 T	01-11-1994
			US 5380340 A ✓	10-01-1995
DE 4029324	A	19-03-1992	WO 9204883 A	02-04-1992
WO 9735550	A	02-10-1997	FR 2746309 A	26-09-1997
			AU 2297697 A	17-10-1997
			CA 2249467 A	02-10-1997
			EP 0888109 A	07-01-1999
WO 9855083	A	10-12-1998	FR 2763841 A	04-12-1998
			AU 7660498 A	21-12-1998
WO 9851268	A	19-11-1998	FR 2763241 A	20-11-1998
			AU 7052198 A	08-12-1998

THIS PAGE BLANK (USPTO)